

响应面法优化钛白废酸还原浸出硫酸烧渣的条件研究

王青鸿, 田从学*, 吴秀坤

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 采用 Box-Behnken 设计的响应面法, 选取铁粉用量、还原时间和浸出温度三个变量, 研究并优化了钛白废酸还原浸出硫酸烧渣的浸出条件。建立了拟合效果较好的浸出条件的预测模型, 以预测浸出率或优化浸出变量值。回归方程模型显著可靠, 相关系数 R^2 为 0.996 1。浸出条件对反应平衡、浸出物溶解度及反应体系性质等有重要影响, 其中铁粉用量与浸出温度的协同交互作用影响最大。验证试验表明, 在铁粉用量 10.347 g、还原时间 2 h、浸出温度 88 °C 的最佳条件下, 浸出率可达 83.63% 以上。

关键词: 钛白废酸; 硫酸烧渣; 还原浸出; 协同交互作用; 响应面法

中图分类号: X788, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0107-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Optimization of reduction leaching conditions for pyrite cinder using titanium dioxide waste acid by response surface methodology

Wang Qinghong, Tian Congxue*, Wu Xiukun

(School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The reduction leaching conditions for pyrite cinder leaching by titanium dioxide waste acid were investigated and optimized, using the response surface methodology designed by Box-Behnken method, and the iron powder dosage, reduction time, and leaching temperature were selected as the three variables. The established predictive model for leaching conditions was with good fitting results to predict leaching yields or optimize leaching variable values. The regression equation model was significantly reliable, with a correlation coefficient R^2 of 0.9961. The leaching conditions had important effects on the leaching reaction equilibrium, solubility of leached materials, and properties of reaction systems, among which the synergistic interaction between iron powder dosage and leaching temperature had the greatest impact. The verification experiments confirmed that the leaching yield values could be achieved over 83.63% under the optimal conditions, with the iron powder dosage of 10.347 g, reduction time of 2 h and leaching temperature of 88 °C.

Key words: titanium dioxide waste acid, pyrite cinder, reduction leaching, synergistic interaction, response surface methodology

收稿日期: 2024-01-17

基金项目: 攀西试验区第六批科技攻关项目 (川财建 [2022] 390 号 1-9); 四川省科技成果转化示范项目 (23ZHSF0237); 四川省科技计划转移支付专项 (22ZYZF-GG-02, 22ZYZF-GG-05); 四川省科技服务业示范项目 (2022KJFWYSF-1); 四川省科技成果转化示范项目 (24ZHSF0230)。

作者简介: 王青鸿, 2003 年出生, 男, 四川达州人, 大学本科, 主要从事钛白废副的综合利用研究, E-mail: 13158703883@163.com;

* 通讯作者: 田从学, 博士, 教授, 长期从事钛资源综合利用研发工作, E-mail: tcx7311@163.com。

0 引言

硫酸烧渣是指以硫铁矿为原料生产硫酸过程中排出的烧渣,是三大工业废渣之一^[1]。2022年,我国硫酸产量为12 960万t,位居世界第三,其中硫铁矿制酸占比17.9%^[2],使用硫铁矿制酸产生近2 000万t的烧渣。烧渣中铁元素占很大比重,主要以铁氧化物形式存在,对烧渣进行简单处理之后,全铁含量可达60%以上。2023年,我国钛白产量为416万t,硫酸法钛白工艺占比为83.37%,每生产1t钛白将产生6~8t 20%左右的废硫酸,副产废酸达2 080~2 775万t^[3]。钛白废酸一般采用石灰中和,将产生大量钛石膏,对环境造成极大危害。近年来,钛白废酸处理有浓缩法、直接中和法、溶剂萃取法、减压膜蒸馏法等,并在贵金属提取、资源无害化利用、钛与硫酸回收及钛精矿加压浸出等方面开展了一系列研究^[4-9],为钛白废酸的综合利用提供了有益的参考。从硫铁矿烧渣中提取铁及其它有价金属等方面也开展了大量研究^[10-19],但少有关联与钛白废酸的联用。随着新能源产业发展和对磷酸铁锂电池材料的大量需求,廉价硫酸亚铁的制备将成为未来的方向之一。响应面法(RSM)可用于研究模型方程影响的显著性,优化工艺条件,预测特定条件下的响应值,并评估各种工艺条件对试验结果的影响,研究工艺条件间的相互作用,补偿普通正交优化试验中单因素影响的局限性。使用RSM进行统计试验设计是实施研究的有效方法,其中Box-Behnken设计(BBD)是在限制参数范围后优化处理的有效方法,可用少量试验获得最佳的结果^[20]。

如能用钛白废酸还原浸出硫酸烧渣来制备硫酸亚铁,作为磷酸铁锂电池材料生产的铁源,实现Fe、S资源回收和两种工业废副的综合利用,建立Ti-Fe-S联产新工艺和硫酸亚铁的低成本制备,将为工业废副的综合利用提供了新的研究思路与应用方向,笔者采用Box-Behnken设计的响应面法对此设想进行了探索,优化了还原浸出条件。

1 试验部分

试验用钛白废酸取自攀枝花市某钛白粉厂,其指标为:亚铁含量为58.58 g/L,硫酸的浓度为20.58%,比重1.335 g/mL。硫酸烧渣取自攀枝花市某硫酸生产企业,其指标为:TFE含量为61.08%,FeO为17.22%,Fe₂O₃为68.22%,湿含量为10.74%。在带

有加热、搅拌及温度控制的四口烧瓶中进行烧渣的浸取还原试验。以钛白废酸与烧渣为原料,在原单因素(铁粉用量、还原时间、浸出温度)优化条件基础上,进行如下还原浸取:称取615 g钛白废酸与80 g烧渣加至带搅拌、加热的四口烧瓶中,开启加热、搅拌,按Box-Behnken设计试验方案,在设定浸出温度(86、89、92℃)下进行反应,浸出时间分别为1.0、1.5、2.0 h,还原铁粉加入量分别为10、12、14 g,维持较小温差变化。浸出反应结束后,立即减压过滤反应浆料,并用80℃的300 mL热水洗涤滤饼,所得滤液加热至总质量1 210 g,避免室温下硫酸亚铁结晶析出,测定滤液密度以计其体积。

硫酸烧渣浸出前后的物相测定在X射线衍射仪(X'Pert³ Powder, PANalytical)上进行。烧渣浸出前后的形貌在扫描电子显微镜(Zeiss EVO 18, Germany)观察,对应微区成分分析在电镜所配能谱仪(EDS, X Flash 6130, Bruker, Germany)上进行。参照GB/T 6730.5-2007《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原法》测定烧渣、钛白废酸、铁粉和浸出液中的全铁含量,参照GB/T 6730.8-2016《铁矿石 亚铁含量的测定 重铬酸钾滴定法》测定烧渣、钛白废酸中的亚铁含量。浸取率按式(1)计算:

$$\text{浸出率} = (\text{浸出液全铁量} - \text{铁粉全铁量} - \text{废酸带入的全铁量}) / \text{烧渣全铁量} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

为探究还原浸出条件对硫酸烧渣浸出率的影响,采用Box Behnken Design(BBD)试验设计的响应面法(RSM)对钛白废酸浸出烧渣进行设计,以铁的浸出率(Y)作为响应值,选择浸出时的还原铁粉用量(X_1)、还原时间(X_2)和浸出温度(X_3)三个主要因素作为函数变量来构建试验设计。试验操作的微小变化均会影响烧渣的浸出率,为保证试验的准确性,减小试验误差对RSM方差分析的影响,共开展了15次试验。对应BBD法的试验因素和水平如表1所列。所有BBD试验均按表2进行,对应各试验的浸出率结果与预测值列于表2中。

当固定浸出温度为89℃、还原时间为1.5 h时,随着铁粉用量增加,烧渣浸出率逐渐升高,如图1a所示。铁粉用量主要影响产物中Fe²⁺离子的浓度,随着用量增加,溶液中浸出的Fe³⁺离子被还原为Fe²⁺离子的程度增加,而Fe₂(SO₄)₃的溶解度相对

FeSO_4 溶解度低很多, 铁粉加入越多, Fe^{3+} 离子被还原得越多, 溶液中溶解的总铁量增加, 使得浸出反应平衡向右移动, 最终导致烧渣的浸出率提高。同时, 铁粉与废酸和 Fe^{3+} 反应后将放出部分热量, 使得体系温度稍有增高, 这也将促进浸出反应进行, 导致烧渣的浸出率提高。

表 1 优化浸出条件的 BBD 试验因素和水平
Table 1 Factors and levels of BBD method for the optimized leaching conditions

水平	因素		
	还原铁粉用量/g (X_1)	还原时间/h (X_2)	浸出温度/℃ (X_3)
-1	10	1	86
0	12	1.5	89
1	14	2	92

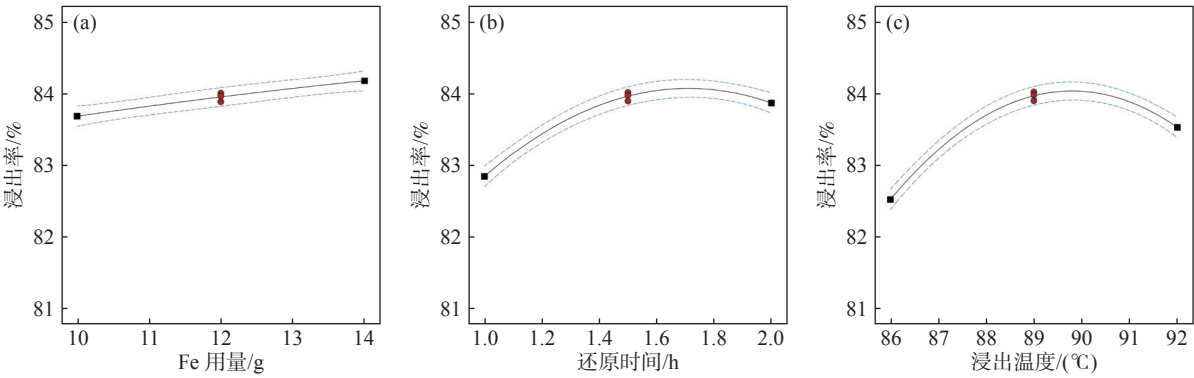
当固定还原铁粉用量为 12 g、浸取温度 89 ℃ 时, 随着还原时间延长, 烧渣的浸出率呈先升高后降低的变化趋势, 如图 1(b) 所示。还原时间主要影响铁粉的溶解及浸出反应进行的完全程度。随着浸出时间的延长, 溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等浸出产物的浓度逐渐增加。由于浸出体系性质的变化, 一些溶质的溶解度降低, 并被悬浮系统中的小颗粒诱导沉淀, 使得烧渣中铁的浸出受到阻碍, 导致测得的铁含量降低, 浸出率降低。适当的还原时间有利于避免上述溶质的沉淀, 从而提高硫铁矿烧渣的浸出率。

当固定还原铁粉用量为 12 g、还原时间为 1.5 h 时, 随着浸取温度提高, 硫铁矿烧渣浸出率先升高后降低, 如图 1(c) 所示。浸出温度主要影响浸出率、浸出反应平衡和酸分解物的溶解度。随着浸

出温度的升高, 反应速度加快, 可缩短浸出反应达到平衡的时间。浸出过程后期, 浸出率随着浸出温度的升高而降低, 主要是因为浸出反应是放热反应, 会影响浸出平衡, 随着溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等盐类浓度的增加, 总离子强度会增大, 对各组分的浸出将起到阻碍作用。且在本反应温度范围内, FeSO_4 的溶解度随温度增高将降低, 使得铁的总浸出量降低, 浸出率减小。这些影响因素的综合作用表明, 浸出还原体系存在一个合适的浸出反应温度。

表 2 烧渣浸出率的试验设计矩阵、试验结果及预测值
Table 2 Experimental design matrix, experimental leaching results and predicted values for pyrite cinder

序号	X_1/g	X_2/h	$X_3/^\circ\text{C}$	Y 试验值/%	Y 预测值/%
1	14	1.0	89	83.22	83.23
2	12	1.5	89	84.01	83.96
3	12	1.0	92	82.63	82.57
4	10	1.5	86	82.69	82.64
5	10	1.0	89	82.41	82.40
6	14	1.5	86	82.41	82.34
7	12	2.0	86	82.53	82.59
8	12	1.5	89	83.89	83.96
9	10	2.0	89	83.77	83.76
10	12	1.0	86	81.15	81.21
11	14	1.5	92	84.09	84.14
12	14	2.0	89	83.91	83.92
13	10	1.5	92	82.78	82.85
14	12	1.5	89	83.97	83.96
15	12	2.0	92	83.31	83.25



(a) 固定还原时间 1.5 h, 浸出温度 89 ℃; (b) 固定还原铁粉用量 12 g, 浸出温度 89 ℃; (c) 固定还原铁粉用量 12 g, 还原时间 1.5 h

图 1 浸出条件对浸出率的影响
Fig. 1 Effect of leaching conditions on leaching yield

从 BBD 方法所得烧渣浸出率(Y)的试验结果,由响应面法所建模型可得到浸出率与浸出条件的模型方程,预测模型的代码方程如式(2)所示。

$$Y = 83.96 + 0.2475X_1 + 0.5137X_2 + 0.5038X_3 - 0.1675X_1X_2 + 0.3975X_1X_3 - 0.1750X_2X_3 - 0.0208X_1^2 - 0.6083X_2^2 - 0.9433X_3^2 \quad (2)$$

由式(2)可知,各系数绝对值的大小直接反映各浸出参数对浸出率的影响大小,系数的正、负则表示其影响方向。浸出率因素影响大小排序为: $X_2 > X_3 > X_1$,即还原时间>浸出温度>铁粉用量。

预测模型的实际值经验关系方程如式(3)所示。

$$Y = -718.31231 - 5.39625X_1 + 20.72083X_2 + 18.20495X_3 - 0.167500X_1X_2 + 0.066250X_1X_3 - 0.116667X_2X_3 - 0.005208X_1^2 - 2.4333X_2^2 - 0.104815X_3^2 \quad (3)$$

这不仅可根据浸出条件值由式(3)来预测硫酸烧渣的浸出率,也可通过预先设定浸出率值来优化各浸取因素的水平。

图 2 显示烧渣浸出率试验值与预测值间的关系,可见预测值与试验值非常接近。方差分析(表 3)表明,预测值与试验值相关系数为 $R^2 = 0.9961$,吻合度非常高,表明浸出率 99.61% 的预测值落在试验浸出率变化范围内。浸出率调整相关系数($R^2_{\text{adj}} = 0.9892$)也非常高,表明预测浸出率值的回归与实际数据非常接近。预测值的相关系数 R^2_{predj} 为 0.9486,与调整相关系数 R^2_{adj} 的差值小于 0.2,两者相对一致合理,这也证明了回归方程模型的显著性和可靠性。

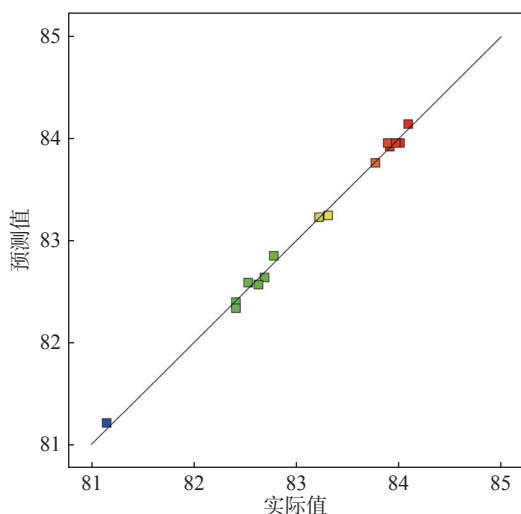


图 2 实际浸出率与预测值对比

Fig. 2 Actual leaching yields vs. predicted values

表 3 硫铁矿烧渣浸出率的响应面试验结果方差分析
Table 3 Variance analysis of response surface experimental results of the leaching yield

	平方和	自由度(df)	均方	F值	P值	显著
模型	9.88	9	1.1	143.35	<0.000 1	**
X_1	0.49	1	0.49	63.99	0.000 5	**
X_2	2.11	1	2.11	275.71	<0.000 1	**
X_3	2.03	1	2.03	265.09	<0.000 1	**
X_1X_2	0.112 2	1	0.112 2	14.65	0.012 3	*
X_1X_3	0.632	1	0.632	82.53	0.000 3	**
X_2X_3	0.122 5	1	0.122 5	16	0.010 3	*
X_1^2	0.001 6	1	0.001 6	0.209 3	0.666 5	
X_2^2	1.37	1	1.37	178.42	<0.000 1	**
X_3^2	3.29	1	3.29	429.04	<0.000 1	**
残差	0.038 3	5	0.007 7			
失拟合	0.030 8	3	0.010 3	2.75	0.277 7	
纯误差	0.007 5	2	0.003 7			
总计	9.92	14				

注: $R^2=0.9961$, $R^2_{\text{Adj}}=0.9892$, $R^2_{\text{Predj}}=0.9486$ 。C.V=0.1053%。

*表示对结果有显著的影响($P < 0.05$); **表示对结果有非常显著的影响($P < 0.01$)。

通过方差分析(表 3)可确定三个浸出条件对烧渣浸出率的主要作用与协同交互作用。回归模型的 F 值(143.35)非常大,由于噪声原因,只有 0.01% 的可能性会出现如此大的 F 值,表明浸出条件影响非常显著。回归模型的 P 值(<0.0001)远小于 0.01,表明该模型的显著性水平非常高。浸出因素 X_1 、 X_2 和 X_3 对浸出率结果影响非常显著($P < 0.01$)。协同交互作用项的 P 值大小表明 X_1X_3 对试验结果影响非常显著($P < 0.01$), X_1X_2 和 X_2X_3 对浸出率试验结果影响显著($0.01 < P < 0.05$)。二次项对应的 X_2^2 、 X_3^2 对浸出率影响也非常显著($P < 0.01$), X_1^2 影响不显著($P > 0.05$)。失拟合 F 值为 2.75,意味着失拟合相对于纯误差并不显著,试验操作可靠,主要由试验误差造成,说明模型是适合的。由于 R^2 非常接近 1,回归方程的预测值与试验值高度一致,显示出高度相关性。C.V. 值为 0.1053%,非常低,证明试验值是可靠的。这也进一步证实了使用 Box-Behnken 设计的响应面法可以实现良好的回归,并实现模型的预测。

图 3 中响应面的 3D 图和等高线可以直观地反映最佳条件下浸出参数对浸出率与各种参数值的协同作用,以及在最佳条件下各种因素的水平值。

X_2X_3 交互作用的响应面 3D 图很陡峭, 表明该交互作用对浸出率有显著影响, 呈现凸起形状则说明硫酸铁矿烧渣存在最大的浸出率值。对还原时间、浸出温度的协同交互作用, 其响应面曲线陡峭, 等高线呈封闭的椭圆形, 响应面显著凸起, 表明二者的交互作用显著。而 X_1X_3 和 X_1X_2 交互作用的响应面 3D 图

相对凸起平缓, 对浸出率影响依次减弱, 与表 3 的方差分析结果对应的 P 值大小一致。适宜的浸取条件, 尤其是选择适宜的还原时间与浸取温度, 将获得高的烧渣浸出率。当铁粉加量为 12 g、浸出时间为 1.5 h、浸出温度为 89 °C 时, 硫酸烧渣的浸出率可达 84.01%。

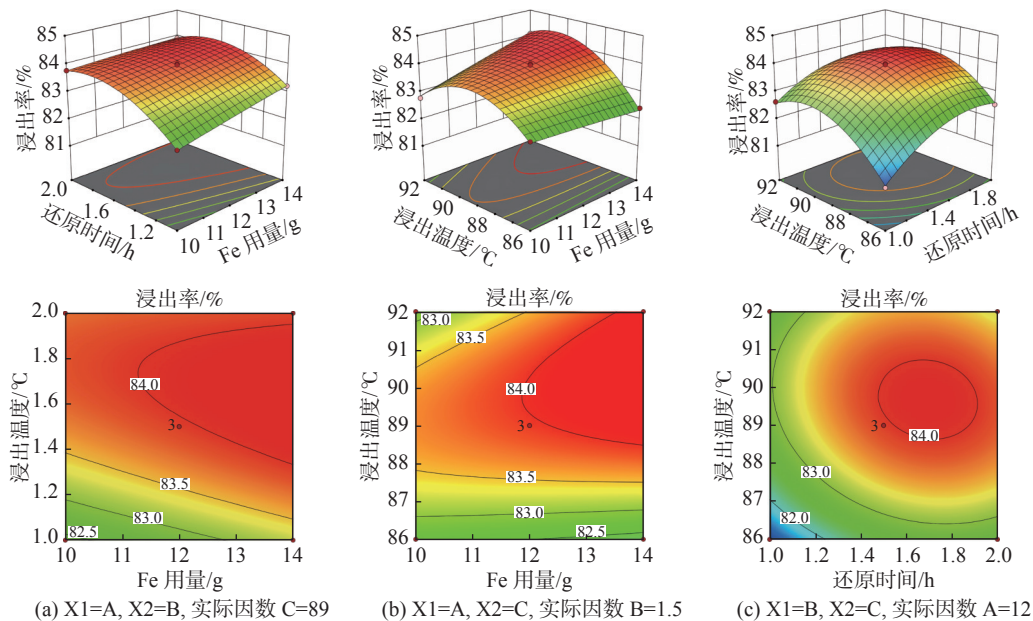


图 3 因素交互作用对浸出率影响的响应面 3D 图和等高线

Fig. 3 Response surface plots and contour lines of interaction factors on the leaching yield

通过逐步回归方程模型, 可确定出预测最佳还原浸出率 83.673% (表 4), 对应的最佳浸出条件为: 铁粉加量 10.347 g, 还原时间为 2 h, 浸出温度为 87.98 °C。为了便于控制还原浸出条件, 将验证试验的浸出温度调整为 88 °C, 其他 2 个条件不变。验证试验的浸出率结果如表 4 所示, 浸出率介于 83.63% ~ 83.66%, 平均浸出率为 83.643%。验证试验的浸出率值与模型预测值高度一致, 表明预测值与试验值拟合良好, 这也进一步验证了回归模型的可靠性。

表 4 验证测试结果

Table 4 Verification test results

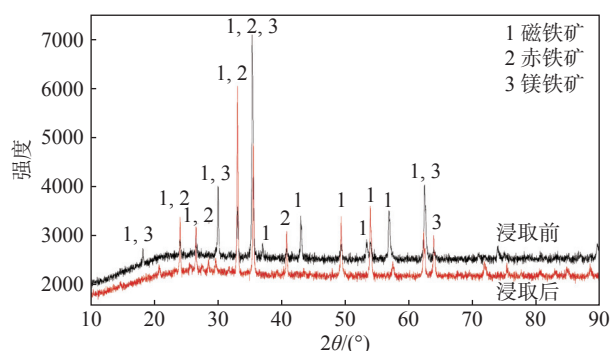
编号	铁粉加量/g	还原时间/h	浸出温度/°C	浸出率/%
预测优化值	10.347	2	87.98	83.673
16	10.347	2	88	83.64
17	10.347	2	88	83.66
18	10.347	2	88	83.63

钛白废酸主要化学成分为 H_2SO_4 , 杂质成分主要是硫酸亚铁, 还含有少量的 Ti、Al、Mg、Mn、Ca、

V 等金属硫酸盐, 硫酸亚铁因同离子效应会影响浸出反应平衡, 使烧渣中铁的浸出率稍微降低, 同时其他硫酸盐也将增大溶液的总离子强度, 导致铁浸出率稍微降低。

烧渣样品在最优的还原条件下浸出前后的 XRD 图谱如图 4 所示。烧渣浸出前的 XRD 图谱显示, 其物相主要由磁铁矿、赤铁矿和菱铁矿组成, 其中主要为磁铁矿和赤铁矿 2 种物相, 表明烧渣主要以 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 成分为主。硫酸矿制硫酸时一般在 700 ~ 900 °C 进行燃烧生成硫化物, 所生成烧渣的含铁物相如磁铁矿、赤铁矿等相对稳定, 酸解反应时对应的惰性较强, 使得烧渣在稀硫酸条件下浸出相对困难。在浸出过程中加入还原铁粉后, 可降低液相中 Fe^{3+} 的含量, 增大固液表面 Fe^{3+} 的浓度差, 强化扩散和传质过程, 有助于浸出率的提高。浸出后, 所得残渣的磁铁矿、赤铁矿物相对应的衍射峰显著降低, 表明经还原浸取后, 含铁物相大部分进入浸取液中, 也间接反映浸出率较高。但浸出残渣中依然含有未反应的磁铁矿、赤铁矿等物相。优化

并调节还原浸出条件有助于提高硫铁矿烧渣的浸出率。



浸出还原条件: 铁粉用量 12 g, 还原时间 1.5 h, 浸出温度 89 °C

图 4 烧渣还原浸出前后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns for the pyrite cinder before and after reduction leaching

硫铁矿烧渣浸取前后的 SEM 和 EDS 面扫描形貌如图 5、6 所示。图 5 表明, 烧渣浸取前主要是不规则的形状和不同尺寸大小的颗粒, 分布在几十纳米到几百纳米范围内, 部分小颗粒聚集形成一些较大的粒子, 这些聚集粒子有许多孔隙, 有利于硫酸在酸浸反应过程中的进入、扩散和反应, 便于还原浸

出过程进行。SEM 照片中还有部分较大的规则颗粒, 从 EDS 面扫描结果可见, 为硫酸钙结晶。EDS 面扫描结果显示样品中主要存在 Fe 和 O, 主要以氧化铁的形式存在, 此外还有少量的 Ca、Si、Na、S、Mn 和 Zn 等。这与烧渣还原浸出前的 XRD 分析结果一致。

经还原浸取后(图 6), 颗粒尺寸主要分布在 100 μm 以下, 且细小的粉化颗粒较多, 从侧面也说明还原浸出过程是缩芯反应, 随着反应进行, 颗粒尺寸越来越小, 较浸出前变小。浸出后, 大部分含铁相、含镁、含铝相等进入液相。EDS 面扫描结果显示浸取后残渣中含有较多的 Si、Ca、S 元素, 这与浸取反应体系下 Si 物相不溶解、CaSO₄ 微溶等性质有关, 此外还有部分未浸取的铁元素存在。在浸出反应过程中, 含有硅和钙的物质容易形成硅酸盐和硫酸钙, 沉淀并覆盖于未反应颗粒的表面, 阻碍浸出反应的进一步进行, 导致硫铁矿烧渣的浸出率降低。如果这些产物能够从反应颗粒表面剥离, 将有助于进一步提高烧渣的浸出率。

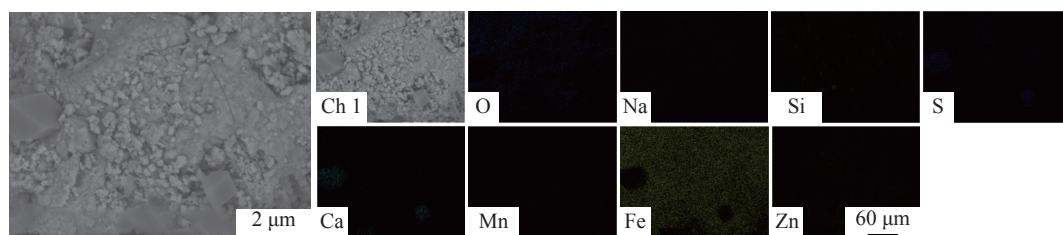
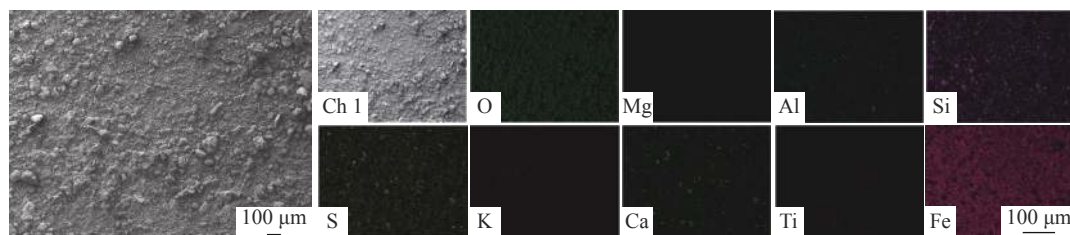


图 5 烧渣还原浸取前的 SEM 和 EDS 面扫描

Fig. 5 SEM images and EDS analysis for the raw pyrite cinder before reduction leaching



(浸出还原条件: 铁粉用量 12 g, 还原时间 1.5 h, 浸出温度 89 °C)

图 6 烧渣还原浸取后的 SEM 和 EDS 面扫描

Fig. 6 SEM images and EDS analysis for the pyrite cinder after reduction leaching

3 结论

1) 通过加铁粉的还原浸出, 实现了钛白废酸对硫酸烧渣的浸出和两种工业废副的综合利用。采用 Box-Behnken 设计法的响应面法, 研究了铁粉用量、还原时间和浸出温度对烧渣浸出率的影响。浸

出条件对浸出反应平衡、浸出物溶解度及反应体系性质等有重要影响, 适当的浸出条件有助于提高烧渣的浸出率。

2) 通过 BBD 试验设计, 建立起合适的回归方程, 并进行了方差分析, 回归模型的相关系数($R^2 = 99.61\%$)很高, 证明响应面法在确定与优化烧渣还

原浸出工艺条件方面的适用性。浸出率的实际值与预测值高度一致,验证了预测模型的充分性和有效性;得到的回归方程显著水平高,也证明了试验操作的可靠性。还原浸出条件间具有明显的协同交互作用,铁粉用量与浸出温度的协同效应影响最大。

3)在最佳优化浸出条件(铁粉用量 10.347 g,还

原时间 2 h,浸出温度 88 ℃)下,烧渣浸出率验证值在 83.63% 以上,与预测值高度吻合,进一步验证了回归模型的可靠性。

4)后续将进一步探究影响还原浸出率提高的瓶颈,获得更高浸出率,为硫酸烧渣和钛白废酸 2 种工业废副的高效综合利用提供更有利的支撑。

参考文献

- [1] Wang Quanyong, Xu Xiudong, Wu Yongji, *et al.* Preparation of battery-grade iron phosphate from iron sulfide slag[J]. Renewable Resources and Circular Economy, 2023, 16(02): 44–47.
(王权永, 徐修冬, 吴勇基, 等. 利用硫铁矿烧渣制备电池级磷酸铁工艺研究 [J]. 再生资源与循环经济, 2023, 16(2): 44–47.)
- [2] Liao Kangcheng, Yang Man. Production and operation situation and outlook of sulfuric acid industry in China in 2022[J]. Phosphorus Fertilizer and Compound Fertilizer, 2023, 38(8): 1–6.
(廖康程, 杨曼. 2022 年我国硫酸行业生产运行情况及展望 [J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(8): 1–6.)
- [3] Sinochem New Network. An increase of 6.3%! China's total titanium dioxide output will reach 4.16 million tons in 2023 [EB/OL]. [2024-01-08] <http://www.ccin.com.cn/detail/e7acc0755a109e3ce32a6cfbddf21102>
(中新化网. 增长 6.3%!2023 年我国钛白粉总产量达 416 万吨 [EB/OL]. [2024-01-08] <http://www.ccin.com.cn/detail/e7acc0755a109e3ce32a6cfbddf21102>)
- [4] Zhou Jianfeng. New technology of reusing titanium dioxide waste acid for energy saving and concentration[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(19): 26–28.
(周建锋. 钛白废酸回用节能提浓新技术 [J]. 广东化工, 2023, 50(19): 26–28.)
- [5] Zhang W G, Zhang T A, Cai L L, *et al.* Preparation of doped iron phosphate by selective precipitation of iron from titanium dioxide waste acid[J]. Metals, 2020, 10: 789.
- [6] Ju J R, Feng Y L, Li H R, *et al.* Extraction of valuable metals from acidic wastewater and blast furnace slag by a collaborative utilization process[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2022, 17: e2777.
- [7] Ju J R, Feng Y L, Li H R, *et al.* Resource utilization of strongly acidic wastewater and red gypsum by a harmless self-treatment process[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 172: 594–603.
- [8] Song Y W, Wang H R, Wang R, *et al.* Novel approach for high-efficiency recovery of titanium dioxide, hydrochloric acid, and organic solvents from titanium white waste acid[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 315: 128105.
- [9] Ma G Q, Cheng M. Experimental study on preparation of titanium-rich material by pressure leaching of titanium concentrate from titanium dioxide waste acid[J]. Ferroelectrics, 2021, 581: 281–286.
- [10] Fang Xiaoyu. Study on the process conditions for the preparation of iron oxide red/ferric chloride from sulfuric acid slag [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
(方晓宇. 硫酸烧渣制备氧化铁红/三氯化铁的工艺条件研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.)
- [11] Jiang T, Tu Y K, Su Z J, *et al.* A novel value-added utilization process for pyrite cinder: Selective recovery of Cu/Co and synthesis of iron phosphate[J]. Hydrometallurgy, 2020, 193: 105314.
- [12] Yang Baojun, Fang Xiaoyu, Wang Bainian, *et al.* Extraction of iron from sulfuric acid slag by oxalic acid additive-enhanced acid leaching[J]. Chemical Progress, 2019, 38(3): 1552–1560.
(杨保俊, 方晓宇, 王百年, 等. 草酸助剂强化酸浸法提取硫酸烧渣中的铁 [J]. 化工进展, 2019, 38(3): 1552–1560.)
- [13] Fu Kaibin, Jiao Yu, Xu Xin, *et al.* Study on the process of preparing iron red from sulfuric acid leachate of a sulfuric iron ore slag burned in Shandong[J]. Applied Chemical Engineering, 2018, 47(2): 293–295.
(傅开彬, 焦宇, 徐信, 等. 山东某硫铁矿烧渣硫酸浸出液制备铁红工艺研究 [J]. 应用化工, 2018, 47(2): 293–295.)
- [14] Kerkez D, Becelic-Tomin M, Gvoic V, *et al.* Pyrite cinder as an effective fenton-like catalyst for the degradation of reactive azo dye: Effects of process parameters and complete effluent characterization[J]. Catalysts, 2023, 13(2): 424.
- [15] Liu L B, Yi L S, Song Y F. Comprehensive utilization of pyrite concentrate pyrolysis slag by oxygen pressure leaching [J]. Minerals, 2023, 13(6): 726.
- [16] Li Y, Xue H T, Taskinen P, *et al.* Sustainable phase-conversion method for antimony extraction and sulfur conservation and waste treatment at low temperature[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 121950.
- [17] Kenzhaliyev B, Surkova T, Yessimova D, *et al.* On the question of the complex processing of pyrite cinders[J]. Inorganics, 2023, 11(4): 171.
- [18] Sun J W, Han P W, Liu Q, *et al.* Pilot plant test on the recovery of valuable metals from pyrite cinder by a combined process based on chlorinating roasting[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2019, 72(4): 1053–1061.
- [19] Zhang H Q, Chen G H, Cai X, *et al.* The leaching behavior of copper and iron recovery from reduction roasting pyrite cinder[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126561.
- [20] Ferreira S C, Bruns R E, Ferreira H S, *et al.* Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597: 179–186.